

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-192256

(43)Date of publication of application : 11.07.2000

(51)Int.Cl.

C23C 28/00

C23C 14/08

F02C 7/00

(21)Application number : 11-329306

(71)Applicant : UNITED TECHNOL CORP &lt;UTC&gt;

(22)Date of filing : 19.11.1999

(72)Inventor : BURNS STEVEN M  
MEEHAN ROBERT J

(30)Priority

Priority number : 98 211754

Priority date : 15.12.1998

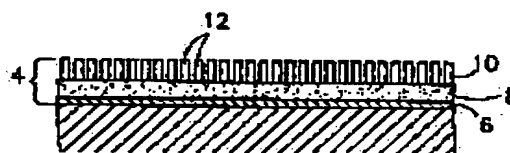
Priority country : US

## (54) COATING METHOD OF HEAT SHIELD FILM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating method of a heat shield film having durability.

SOLUTION: For coating a heat shield film 4, at first, a metallic bonding film 6 composed of MCrAlY with Fe, Ni, Co or a mixture of Ni and Co as M is laminated on a substrate of a superalloy. Unrequired oxides and contaminants in the metallic bonding film composed of MCrAlY are removed by an ionized gas flow cleaning method such as reverse plasma arc cleaning. After the formation of an aluminum oxide thin film 8 having adhesive properties on the metallic bonding film composed of MCrAlY, a ceramic layer 10 is formed on the aluminum oxide thin film by a physical vapor deposition method, and its structure is formed into the columnar one.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3124966

[Date of registration]

27.10.2000

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-192256

(P2000-192256A)

(43)公開日 平成12年7月11日(2000.7.11)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テーマコード(参考)	
C 2 3 C	28/00	C 2 3 C	28/00	B
	14/08		14/08	A
F 0 2 C	7/00	F 0 2 C	7/00	D

審査請求 有 請求項の数12 O L (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平11-329306	(71)出願人	590005449 ユナイテッド テクノロジーズ コーポレーション UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION アメリカ合衆国, コネチカット 06101, ハートフォード, ユナイテッド テクノロジーズ ビルディング
(22)出願日	平成11年11月19日(1999. 11. 19)	(74)代理人	100062199 弁理士 志賀 富士弥 (外2名)
(31)優先権主張番号	0 9 / 2 1 1 7 5 4		
(32)優先日	平成10年12月15日(1998. 12. 15)		
(33)優先権主張国	米国 (US)		

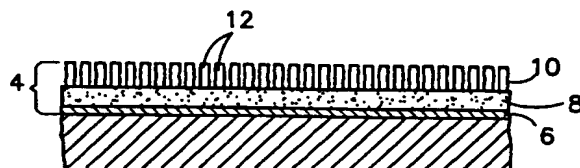
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱防御膜の塗布方法

(57)【要約】

【課題】 耐久性を有する熱防御膜の塗布方法を提供する。

【解決手段】 熱防御膜を塗布するために、まずFe, Ni, Co, またはNiとCoとの混合物をMとしたM Cr Al Yから成る金属結合膜を超合金の基体に積層する。前記のM Cr Al Yから成る金属結合膜における不要な酸化物および汚染物質は、逆プラズマアーク清浄などのイオン化ガス流清浄方法により除去する。前記のM Cr Al Yから成る金属結合膜上に接着性を有する酸化アルミニウム薄膜を形成した後、物理的蒸着法により前記酸化アルミニウム薄膜上にセラミック層を形成し柱状構造にする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱防御膜の塗布方法において、  
Ni、Co、Fe、またはNiとCoとの混合物をMと  
したMCrAlYから成る結合膜を超合金の基体に積層  
する工程aと、

イオン化ガス流清浄方法により、前記のMCrAlYから  
成る結合膜における不要な酸化物および汚染物質を除去  
する工程bと、

前記のMCrAlYから成る結合膜上に接着性を有する  
酸化アルミニウム薄膜を形成する工程cと、  
物理的蒸着法により、前記酸化アルミニウム薄膜上に柱  
状構造を有するセラミック層を積層する工程dと、を含  
むことを特徴とする熱防御膜の塗布方法。

【請求項2】 前記基体は、ガスタービンエンジンの高  
圧タービンペーンまたは高圧タービンプレードであるこ  
とを特徴とする請求項1記載の熱防御膜の製造方法。

【請求項3】 前記MCrAlYは、公称組成が重量比  
で22Co-17Cr-12.5Al-0.25Hf-  
0.4Si-0.6Yと表され、Niで調整されたもの  
であることを特徴とする請求項1記載の熱防御膜の塗布  
方法。

【請求項4】 前記基体は、拡散アルミナイドから成る  
表面処理層を含むことを特徴とする請求項1記載の熱防  
御膜の塗布方法。

【請求項5】 前記工程aと工程bとの間で、  
前記基体を約704℃から約816℃の温度で約25分  
から約40分間加熱し、オイルおよび他の汚染物質を炭  
化する工程a1と、

前記基体を機械的に清浄して、その基体表面に埋め込ま  
れた酸化物および他の接着性を有する汚染物質を除去す  
る工程a2と、を含むことを特徴とする請求項1記載の  
熱防御膜の塗布方法。

【請求項6】 前記のイオン化ガス流清浄工程は、MC  
rAlYで被覆された基体を真空チャンバー内に配置す  
る段階と、その真空チャンバー内の圧力を低減する段階  
と、前記真空チャンバー内に不活性ガスを流入する段階  
と、前記のMCrAlYで被覆された基体と電極との間  
にアークを発生させ保持する段階と、を含むことを特徴  
とする請求項1記載の熱防御膜の塗布方法。

【請求項7】 前記のイオン化ガス流清浄工程は、約  
4.0kPaから約5.3kPaの絶対圧で、約760  
℃から約871℃の温度で行うことを特徴とする請求項  
6記載の熱防御膜の塗布方法。

【請求項8】 前記の不活性ガスは、ヘリウム、アルゴ  
ン、またはヘリウムとアルゴンとを混合したものを含む  
ことを特徴とする請求項6記載の塗布方法。

【請求項9】 前記アークは、約165Vから約150  
Vの電位で約0Aの電流にて発生させ、約30Vから約  
40Vの電位で約75Aから約125Aの電流にて前記  
アークを保持することを特徴とする請求項6記載の熱防

御膜の塗布方法。

【請求項10】 前記のイオン化ガス流清浄工程は、物  
理的蒸着塗布装置の外側で行うことを特徴とする請求項  
1記載の熱防御膜の塗布方法。

【請求項11】 前記のイオン化ガス流清浄工程は、物  
理的蒸着塗布装置のコーティングチャンパー内で行うこ  
とを特徴とする請求項1記載の熱防御膜の塗布方法。

【請求項12】 前記セラミック層は、酸化ジルコニウ  
ムと約3wt%から約25wt%の安定剤とから成り、  
その安定剤として酸化イットリウム、酸化マグネシウ  
ム、酸化カルシウム、または、それら混合物を用いたこ  
とを特徴とする請求項1記載の熱防御膜の塗布方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐久性を有する熱  
防御膜、特にガスタービンエンジンの熱防御膜の塗布方  
法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】長年に渡って航空機のオペレータおよび  
製造業者から、より高出力および高効率のエンジンが要  
求され、その要求を満たすために、より高温および高圧  
で動作するガスタービンエンジンがエンジン製造業者に  
よって開発されている。その結果、現在知られているガ  
スタービンエンジンに構成された高圧タービンプレー  
ド、高圧タービンペーンは、それら高圧タービンプレー  
ド、高圧タービンペーンの形成に用いられている超合金  
の融点付近またはその融点よりも高い温度下に曝される  
ことも多い。高い動作温度においてもガスタービンエン  
ジンの初期状態を維持できるようにすると共に、高圧タ  
ービンプレード、高圧タービンペーンの寿命を長くする  
ため、エンジン製造業者は、多くの場合、耐酸化性を有  
する金属結合膜とセラミック層とから成る多層構造の熱  
防御膜によって前記高圧タービンプレード、高圧タービ  
ンペーンを保護している。

【0003】前記のような熱防御膜は、ガスタービンエン  
ジンの構成部材に対して、その保護すべき部分に金属  
結合膜を積層してから塗布される。そして、ピーニング  
工程、および必要に応じて清浄工程を行ってから、電子  
ビームによる物理的蒸着法(以下、EB-PVDと称す  
る)または他の物理的蒸着法により前記金属結合膜に対  
してセラミック層が積層される。そのEB-PVD工程  
において、被覆され得る部材は、高真空状態で動作する  
コーティングチャンパー内に配置される。コーティング  
チャンパー内の電子ビーム銃の焦点は、磁力により塊状  
のセラミック例えば酸化ジルコニウムと酸化イットリウ  
ムとの混合物に対して合わされ、そのセラミックの温度  
は2480℃(4500°F)以上の融点に維持される。  
その結果、前記電子ビームのエネルギーによって、前記  
セラミックが溶けて蒸発する。前記の被覆され得る構成  
部材を前記セラミックの塊の上方で回転させることによ

り、前記の蒸発したセラミックが被覆され得る部材上に凝結してセラミック層が形成される。

【0004】その形成状況を慎重に制御することにより、所望の特定の膜構造、配列が緻密なセラミック柱、および接着性を有する酸化アルミニウムの被膜を得ることが可能となる。一般的に、前記のセラミック材およびEB-PVD工程はセラミック層を形成する際に用いられ、熱防御膜に対して優れた熱遮断性を付与する。セラミックの柱状構造および酸化アルミニウムによる化学結合力によって、この熱防御膜の耐久性が得られる。この独特の柱状構造により耐ストレス性を持たせることができ、金属から成るタービン構成部材とセラミック保護膜との熱膨張率の差によって生じるストレスを相殺することができる。このような膜は、ユリオン(Ulion)氏らに付与された米国特許第4,321,310号、第4,405,660号、第4,414,249号、およびストラングマン(Strangman)氏に付与された米国特許第4,321,311号、第4,401,697号、第4,405,659号にそれぞれ共通に記載されている。

【0005】しかしながら、前記のような膜は種々の分野で成功を遂げているが、それら膜の耐久性を得る方法の開発が絶え間無く行われている。従って、産業界では、柱状構造を有する熱防御膜において耐久性を持たせることが求められている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、柱状構造を有する熱防御膜において耐久性を持たせる方法を提案したものである。

【0007】また、本発明は、超合金の基体上にMCrAlY結合膜を積層して行うことを特徴とする熱防御膜の塗布方法においても含む。なお、前記MCrAlYのMは、Ni、Co、Fe、またはNiとCoとの混合物を意味するものである。前記のMCrAlY結合膜における不要な酸化物および汚染物質は、イオン化ガス流清浄工程(イオン化ガス流を用いたクリーニングプロセス)を経て除去される。接着性を有する酸化アルミニウム薄膜は、前記MCrAlY結合膜上に形成され、セラミック層は、物理的蒸着法により前記アルミニウム薄膜上に対し柱状構造にして積層される。

【0008】以上示したような本発明の特徴および利点は、以下に示す記述および図面によって明確に説明することができる。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記課題の解決を図るために、まず請求項1記載の発明は、熱防御膜の塗布方法において、Fe、Ni、Co、またはNiとCoとの混合物をMとしたMCrAlYから成る金属結合膜を超合金の基体に積層する工程aと、イオン化ガス流清浄方法により、前記のMCrAlYから成る金属結合膜における不要な酸化物および汚染物質を除去する工

程bと、前記のMCrAlYから成る金属結合膜上に接着性を有する酸化アルミニウム薄膜を形成する工程cと、物理的蒸着法により、前記酸化アルミニウム薄膜上に柱状構造を有するセラミック層を積層する工程dと、を含むことを特徴とする。

【0010】請求項2記載の発明は、前記基体において、ガスタービンエンジンの高圧タービンペーンまたは高圧タービンブレードであることを特徴とする。

【0011】請求項3記載の発明は、前記MCrAlYにおいて、公称組成が重量比で22Co-17Cr-12.5Al-0.25Hf-0.4Si-0.6Yと表され、Niで調整されたものであることを特徴とする。

【0012】請求項4記載の発明は、前記基体において、拡散アルミナイドから成る表面処理層を含むことを特徴とする。

【0013】請求項5記載の発明は、前記工程aと工程bとの間において、前記基体を約704℃(1300°F)から約816℃(1500°F)の温度で約25分から約40分間加熱し、オイルおよび他の汚染物質を炭化する工程a1と、前記基体を機械的に清浄して、その基体表面に埋め込まれた酸化物および他の接着性を有する汚染物質を除去する工程a2と、を含むことを特徴とする。

【0014】請求項6記載の発明は、前記のイオン化ガス流清浄工程において、MCrAlYで被覆された基体を真空チャンバー内に配置する段階と、その真空チャンバー内の圧力を低減する段階と、前記真空チャンバー内に不活性ガスを流入する段階と、前記のMCrAlYで被覆された基体と電極との間にアークを発生させ保持する段階と、を含むことを特徴とする。

【0015】請求項7記載の発明は、前記のイオン化ガス流清浄工程において、約4.0kPa(30torr)から約5.3kPa(40torr)の絶対圧で、約760℃(1400°F)から約871℃(1600°F)の温度で行うことを特徴とする。

【0016】請求項8記載の発明は、前記の不活性ガスにおいて、ヘリウム、アルゴン、またはヘリウムとアルゴンを混合したものを含むことを特徴とする。

【0017】請求項9記載の発明は、前記アークにおいて、約165Vから約150Vの電位で約0Aの電流にて発生させ、約30Vから約40Vの電位で約75Aから約125Aの電流にて前記アークを保持することを特徴とする。

【0018】請求項10記載の発明は、前記のイオン化ガス流清浄工程において、物理的蒸着塗布装置の外側で行うことを特徴とする。

【0019】請求項11記載の発明は、前記のイオン化ガス流清浄工程において、物理的蒸着塗布装置のコーティングチャンバー内で行うことを特徴とする。

【0020】請求項12記載の発明は、前記セラミック

層において、酸化ジルコニウムと約3wt%から約25wt%の安定剤とから成り、その安定剤として酸化イットリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、または、それら混合物を用いたことを特徴とする。

#### 【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

【0022】本発明の熱防御膜は、種々のガスタービンエンジンの構成部材の基体に用いられ、典型的にはニッケルまたはコバルトを主成分とする基体に用いられる。殆どの場合、本発明の熱防御膜は、高压タービンペーンまたは高压タービンブレードに塗布される。簡潔に説明すると、本願発明は、高压タービンブレードに対する熱防御膜の塗布方法を記述したものである。なお、本発明の属する技術分野において一部分のみ記載されているが、熱防御膜によって効果を奏すると思われるガスタービンエンジンの他の構成部材においても同様に適用できることは明らかである。

【0023】図1はタービンブレード2を示すものであり、本発明における熱防御膜4が施されたものである。図2に示すように、熱防御膜4は、金属結合膜6と、その金属結合膜6の上に形成される酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )層8と、酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )の柱状粒子から成り前記酸化アルミニウム層8の上に積層されるセラミック層10とを構成する。本発明の熱防御膜は、図2に示すようにブレード2上に直接積層するか、下塗りの上に積層またはブレード2の表面から拡散して形成される。例えば、本発明の熱防御膜は、ブレード2の表面から拡散して形成された拡散アルミナイド膜に被覆される。

【0024】結合膜6においては、酸化アルミニウム層8を形成、およびセラミック層10を被覆するために結合膜6の表面を良好にすることにより、本発明の熱防御膜4とタービンブレード2との間に良好な接着力を付与することができる。その結合膜6を適確に選択することにより、ガスタービンエンジン動作時においてセラミック層10が結合膜6から剥離すること又は熱防御膜4全体が剥離することを、抑制あるいは防止することができる。ガスタービンエンジン動作時にセラミック層10が剥離又は熱防御膜4全体が剥離すると、タービンブレードの寿命は低下してしまう。

【0025】本発明の金属結合膜6には、一般的に知られているあらゆる金属材料のうち、タービンブレード2とセラミック層10との間に強い結合力を付与できるものが用いられる。このような材料は、一般的には酸化アルミニウムの接着層を形成するのに十分な量のアルミニウムを含み、柱状セラミック10に対して良好な結合力を付与する。例えば、金属結合膜6は、拡散アルミナイド、すなわち1個あるいは複数個の貴金属元素を含んだアルミナイドを構成して成り、その拡散アルミナイドと

しては、NiとAlとの合金やMCrAlがある。なお、前記MCrAlのMは、Fe、Ni、Co、またはNiとCoとの混合物を意味するものである。本実施の形態において、前記の化学式MCrAlは、添加物、またはこの技術分野にて一般的に知られているSi、Hf、Ta、Re、貴金属のような成分の結合体を含んだ混合物においても包含するものである。また、前記MCrAlは、拡散アルミナイド層、特に1個あるいは複数個の貴金属を構成したアルミナイドを含んだものでも良い。好ましくは、金属結合膜6は、公称組成がNi-22Co-17Cr-12.5Al-0.25Hf-0.4Si-0.6Y(重量比)となるMCrAlを含む。この組成については、ガプタ(Gupta)氏に付与された米国特許第4,585,481号および再発行特許第32,121号にそれぞれ詳しく記載されており、それら2つの特許は併合されたものである。

【0026】金属結合膜6は、この技術分野において一般的に知られている積層方法のうち、前記のような材料を積層できる方法によって積層される。例えば、前記結合膜6は、低压プラズマスプレー(LPSP)、電子ビームによる物理的蒸着法(EB-PVD)、電気メッキ、陰極アークなどのあらゆる方法により積層される。ブレード2と柱状セラミック層10との間に強い結合力を付与できるようにすると共に、柱状セラミック層10中で生じるクラックがブレード2中に拡大しないようにするため、ブレード2に対して金属結合膜2を十分厚く塗布する必要がある。殆どの場合、金属結合膜6の厚さを約25 $\mu$ m(1mil)から約250 $\mu$ m(10mils)にしている。好ましくは、結合膜6の厚さを約25 $\mu$ m(1mil)から約75 $\mu$ m(3mils)にしている。結合膜6を積層した後、好ましくは、結合膜6の気孔または積層中に生じた導通孔を埋めるために、前記結合膜6をピーニングする、あるいは機械加工または研磨加工することにより、前記結合膜6に柱状セラミック層10を設けることができるようにする。

【0027】ピーニングまたは他の表面処理を行った後、結合膜6を清浄することにより、オイル、他の有機物や炭化不純物、表面の酸化物、他の接着性を有する汚染物質を除去する。一般的な従来技術による清浄方法は、高温下で行う熱サイクル工程を含み、例えば約704 $^{\circ}$ C(1300 $^{\circ}$ F)から約816 $^{\circ}$ C(1500 $^{\circ}$ F)の温度で約25分から約45分の熱サイクル工程により、例えばグリットブラッシング、蒸発(またはスラリー)ブラッシング、または超音波清浄などの機械的清浄によって生じるオイルおよび他の不純物(例えば、浸透性液体染料、機械加工潤滑オイル、EDMオイル等)を酸化雰囲気下にて炭化し、埋め込まれた酸化物および不要な接着性汚染物質を除去する。本出願人は、従来技術による清浄工程にて、逆プラズマアーク(reverse transfer arc)清浄などのイオン化ガス流清浄方法(ionized gas str

eam cleaning process)を適用することにより、膜の寿命を50%以上向上できることを確認できた。

【0028】イオン化ガス流清浄工程では、清浄され得るブレード2を真空チャンパー内に配置して、その真空チャンパー内の圧力を低減した後、真空チャンパー内に不活性ガスを流入し、電極とブレード2との間にアークを発生させる。そのアークは、ブレード表面上の酸化物と他の汚染物質を過熱し、それら酸化物と他の汚染物質とを蒸発させる。好ましくは、イオン化ガス流清浄工程を約4.0 kPa (30 torr)から約5.3 kPa (40 torr)の絶対圧で、約760°C (1400°F)から約871°C (1600°F)の温度で行う。最も好ましくは、前記のイオン化ガス流清浄工程を約4.7 kPa (35 torr)の絶対圧で約816°C (1500°F)の温度で行う。適当と思われる不活性ガスとしては、ヘリウム、アルゴン、またはヘリウムとアルゴンとを混合したものが含まれる。アークはあらゆる方法により発生させることができるが、好ましくは、真空チャンパー内にブレード2を陰極として配置すると共に陽極を配置してアークを発生させる。この工程では、ブレード2と陽極との間において、電位を約165 Vから約150 Vにし電流を約0 Aにする。アークが安定した後、そのアークは電位を約30 Vから約40 Vにし電流を約75 Aから約125 Aにすることにより保持される。しかしながら、イオン化ガス流清浄工程を継続させるために、好ましくは、初期電位を約160 Vで電流を約0 Aにし、電位を徐々に下げて約35 Vにし電流を約100 Aにする。効果的な清浄を確実に行うために、イオン化ガス流清浄工程は、ブレード2表面から汚染物質を蒸発させるのに必要な時間で行う。その清浄時間は、その清浄を行う部分および表面積によって種々変化する。その基準となる時間は、約1分から約3分の間で変化させることができる。

【0029】イオン化ガス流清浄工程(例えば、逆プラズマアーク工程)は所望の装置を用いて行われ、例えばEB-PVD塗布装置の外側に位置する真空チャンパー、あるいはEB-PVD塗布装置内にて行われる。前記のイオン化ガス流清浄工程がEB-PVD塗布装置の外側で行われた場合、清浄済みブレード2を手袋で扱うと共に清浄済みブレード2を袋詰めする固有の予備装置を用いるが、清浄されたブレード2に対して付加的な汚染物質が付着することを防止する必要がある。このため、前記のような予備装置にて起こり得る問題を解決するために、あらかじめ逆プラズマアーク清浄工程をEB-PVD塗布装置内、例えばロードロック(load lock)またはコーティングチャンパー内で実施することが望ましい。

【0030】前記のように清浄した後、時おり熱成長酸化物と称される酸化アルミニウム層8は、接着層として均一に形成することが可能な方法により、金属結合膜6

上に形成される。酸化アルミニウム層8は任意ではあるが、その酸化アルミニウム層8は形成したほうが好ましい。例えば、酸化アルミニウム層8は、柱状セラミック層10を形成する前の温度上昇中に金属結合膜6内のAlが酸化することにより形成される。あるいは、前記酸化アルミニウム層8は、化学的蒸着法または周知の積層方法のうち適当な方法により積層される。酸化アルミニウム層8の厚さは、その酸化アルミニウム層8の濃度および均一性に基づいて種々変化させることができる。好ましくは、前記酸化アルミニウム層8の厚さを約0.1 μm (0.004 mils)から約10 μm (0.4 mils)にする。

【0031】柱状セラミック層10は、結合膜に対して相容性のあるセラミック材料によって構成することができ、使用され得るブレード2の温度下で十分な相安定性が得られるようになる。例えば、柱状セラミック層10は、部分的に或いは全般的に安定化された酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )、酸化セリウム( $CeO_2$ )、酸化マグネシウム( $MgO$ )、酸化カルシウム( $CaO$ )を用いて構成される。好ましくは、前記柱状セラミック層10は、酸化ジルコニウムと安定剤との混合物を含み、その安定剤としては酸化イットリウム( $Y_2O_3$ )、酸化マグネシウム( $MgO$ )、酸化カルシウム( $CaO$ )、または、それらの混合物などが用いられる。なお、前記酸化イットリウムは、好適な安定化剤である。前記の柱状セラミック層10は、特定のガスタービンエンジンで起こり得る動作温度範囲内で、酸化ジルコニウムの相変化(例えば、好ましい正方または立法結晶構造から、好ましくない単斜結晶構造に変化)の発生を防ぐに十分な量の安定化剤を含むべきである。また、柱状セラミック層10は、酸化ジルコニウムと約3 wt%から約25 wt%のイットリウムとの混合物を含んだものが好ましい。最も好ましくは、前記の柱状セラミック層10は、設定温度範囲に依存して、約6 wt%から約8 wt%のイットリウム、または約11 wt%から約13 wt%の酸化イットリウムを含む。

【0032】図2に示すように、柱状セラミック層10の全域にわたって複数個のセグメント12を均一に分散して設ける必要があり、そのセグメント12は、塗布される柱状セラミック層10表面に対してその断面が垂直となって、物理的蒸着コーティングで典型的であるように微小柱状構造を示すように設けられる。このような柱状構造の長さによって、柱状セラミック層10の厚さを十分に作る。このような塗布方法は、ユリオン(Ulion)氏らに付与された米国特許第4,321,310号、第4,405,660号、第4,414,249号、第5,262,245号、およびストラングマン(Strangman)氏に付与された米国特許第4,321,311号、第4,401,697号、第4,405,659号にそれぞれ共通に記載されており、それぞれ併合されている。

【0033】前記の柱状セラミック層10は、柱状構造の膜を積層する方法として、EB-PVD法または従来技術による物理的蒸着法により積層される。好ましくは、本発明における柱状セラミック層10は、EB-PVD装置の有用性およびその装置において熟練した技術者が存在していることから、EB-PVD法によって塗布される。前記のように、柱状セラミック層10は金属結合膜6に被覆され、好ましくは柱状セラミック層10を酸化アルミニウム層8に結合させて金属結合膜6に被覆される。柱状セラミック層10は十分厚く塗布され、その柱状セラミック層10が塗布され得る表面との間に、強い結合力を付与する。殆どの場合、前記の柱状セラミック層の厚さは約125 $\mu\text{m}$ (5mil)から約1250 $\mu\text{m}$ (50mil)にする。好ましくは、前記柱状セラミック層10の厚さは、約125 $\mu\text{m}$ (5mil)から約625 $\mu\text{m}$ (25mil)にする。

【0034】次に、本発明の請求の範囲を限定せずに、以下に示す従来技術による比較例および本発明による実施例によって、本発明を詳細に説明する。

【0035】(従来技術による比較例)試験データの基準線を求めるために、従来技術により円柱状でリグ・テストに用いられる燃焼棒材(burner rig bar; 以下、リグ棒材と称する)の試料1~5に熱防御膜を塗布した。前記の各リグ棒材は、ニッケルをベースとし公称組成がNi-5Cr-10Co-1.9Mo-5.9W-3Re-8.7Ta-5.6Al-0.1Hf(重量比)となる合金から成り、その直径は1.18cm(0.46inch)で長さは10.92cm(4.30inch)であった。まず、厚さが約75 $\mu\text{m}$ (3mil)で公称組成がNi-22Co-17Cr-12.5Al-0.25Hf-0.4Si-0.6Y(重量比)となる金属結合膜を、低圧プラズマスプレーによって前記の各リグ棒材に

それぞれ積層した。そして、各金属結合膜を約1079 $^{\circ}\text{C}$ (1975 $^{\circ}\text{F}$ )で拡散熱処理し、重力補助ショットピーニング法(gravity assist shot peening)によってピーニングした。前記のようにピーニングした後、前記の各リグ棒材を加熱炉内に配置しそれぞれ温度704 $^{\circ}\text{C}$ (1300 $^{\circ}\text{F}$ )で30分間加熱することにより、前記の各リグ棒材表面のあらゆるオイルおよび他の汚染物質を炭化した。その後、前記の各リグ棒材を、240メッシュ(>60 $\mu\text{m}$ )の酸化アルミニウムの粗粒子を用いてグリットブラスティング処理することにより、それら各リグ棒材表面の酸化物および他の接着性汚染物質をそれぞれ除去した。厚さが約1 $\mu\text{m}$ (0.04mil)のTGO層は、一般的な手段により前記の各結合膜表面に成長させてそれぞれ形成した。そして、7wt%の酸化イットリウムで安定化された酸化ジルコニウムから成り約250 $\mu\text{m}$ (10mil)の柱状セラミックを、一般的な電子ビームを用いた物理的蒸着工程により、前記の各TGO層に塗布して膜をそれぞれ形成した。このように膜が形成された各リグ棒材を燃焼装置内に配置し、その燃焼装置内で高速回転させ、ジェット機用燃料を燃焼して得た炎に曝す(焼準)ことによりそれぞれ試験を行った。前記の各リグ棒材は、前記の炎によって約1150 $^{\circ}\text{C}$ (2100 $^{\circ}\text{F}$ )の温度で約57分間加熱した後、そのリグ棒材を炎から移動し、それぞれ送風によって約3分間冷却した。その後、前記の各リグ棒材を周期的に観察し、膜が剥離した際の時間を測定して、膜の寿命をそれぞれ調べた。そして、リグ棒材の試料1~5における寿命の平均値を得て基準線の基点を求めると共に、前記の焼準による試験結果のベースラインを得た。その焼準による試験結果を、相対寿命として下記表1に示した。

【0036】

【表1】

試料	相対寿命
1	1.376
2	0.532
3	0.417
4	1.640
5	1.037
比較例における平均寿命A	1.000
比較例における標準偏差	0.527

【0037】(本発明による実施例)熱防御膜を円柱状でリグ棒材の試料6~10に塗布し、前記の従来技術による比較例で示したグリットブラスティング工程までの工程を経た。グリットブラスティング工程を経た後、前記の各リグ棒材を低圧プラズマスプレー塗布装置のチャンパー内に配置し、そのチャンパー内の圧力を約4.7kPa(35torr)に低減した。その後、プラズマスプレー塗布装置内の点火用電極により、負電荷を帯びた棒材と正電荷を帯びた電極との間にアークを発生させ、ま

ず約160Vの電位で約0Aの電流にてイオン化ガス流清浄工程を行った。そして、前記電位を徐々に低減して約35Vにし電流を約100Aにして、アークを保った。前記の各リグ棒材を1分間清浄した後、それら各リグ棒材を低圧プラズマスプレー塗布装置から取り出し、EB-PVD塗布装置に搬送するため密閉袋にそれぞれ入れた。前記の各リグ棒材をEB-PVD塗布装置内に配置した後、各リグ棒材に酸化アルミニウム層とセラミック層とを形成し、前記の従来技術による比較例と同様



の試験を行った。また、焼準による試験結果においても、相対寿命として下記表2に示した。

【0038】

【表2】

試料	相対寿命
6	1.695
7	1.630
8	1.782
9	1.640
10	1.211
実施例における平均寿命B	1.591
実施例における標準偏差	0.221

【0039】図3は、基準線の基点A(すなわち、従来技術による比較例にて行った焼準試験結果の平均寿命A)と本発明による実施例にて行った焼準試験結果の平均寿命Bとを比較したものであり、本発明法により形成した膜の寿命は、従来法により形成した膜と比較して60%近く向上していることを確認できた。予想し得なかった重要なものは、本発明法により形成した各膜の相対寿命が、表2の低い標準偏差により示されるごとく、従来法により形成した各膜の相対寿命よりも、より均一化されている。膜の寿命をより均一にすることは、機械的に制限されていた設計範囲において余裕を持たせることができ、製造コストを低くすることができると共に、膜において期待できる信頼性を維持することができるため、有益なことである。

【0040】以上、本発明において、記載された具体例に対してのみ詳細に説明したが、本発明の技術思想の範

囲内で多様な変形及び修正が可能であることは、当業者にとって明白なことであり、このような変形及び修正が特許請求の範囲に属することは当然のことである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における熱防御膜を備えたタービンプレードの透視図。

【図2】本発明における熱防御膜の概略断面図。

【図3】本発明における熱防御膜を従来法における熱防御膜と比較したグラフ。

【符号の説明】

2…タービンプレード

4…熱防御膜

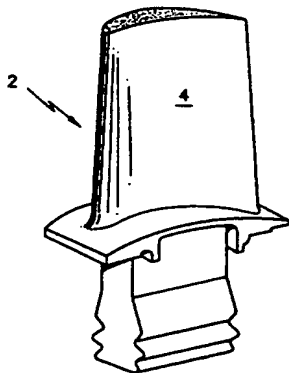
6…金属結合膜

8…酸化アルミニウム層

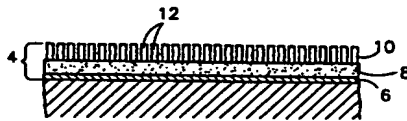
10…柱状セラミック層

12…セグメント

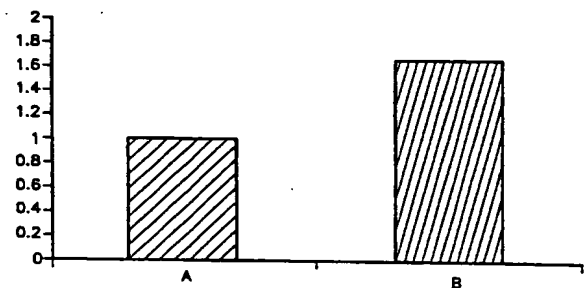
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 ステヴェン エム. バーンズ  
アメリカ合衆国、コネチカット、ウォータ  
ーベリー 380 ヒッチコック ロード  
ナンバー199

(72)発明者 ロバート ジェイ. メーハン  
アメリカ合衆国、コネチカット、ウォルコ  
ット、マウンテン ヴュー ドライヴ 13

**(THIS PAGE BLANK (USPTO))**